Über die ungesättigten Säuren des Leinöls

und ihre quantitative Reduktion zu Stearinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde,

der Hohen philosophischen Fakultät

der

Vereinig^{t} Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg,

vorgelegt von

Fred Bedford

aus Sleaford in Lincolnshire (England).

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Halle a. S.

Buchdruckerei des Waisenhauses.

1906.

Referent: Herr Geheimrat Professor Dr. Volhard.

Vorliegende Arbeit wurde in dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Halle a. S. unter Beratung und Leitung des Vorstehers dieses Institutes, Herrn Privatdozenten Dr. E. Erdmann, ausgeführt und im November 1906 abgeschlossen.

Ich möchte auch an dieser Stelle nicht versäumen, Herrn Privatdozent Dr. Erdmann für seine bereitwillige Unterstützung herzlichst zu danken.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546024_0119

Einleitung.

Das Leinöl ist schon seit lange, nämlich seit der Zeit, als die Natur der Fette als Glycerinester durch die epochemachenden Arbeiten Chevreuls aufgeklärt wurde, Gegenstand wissenschaftlicher chemischer Forschung gewesen. Saussure[1] hat es bereits im Jahre 1820 analysiert und Untersuchungen angestellt über die physikalischen Konstanten der trocknenden Öle und die Schnelligkeit, mit der sie Luftsauerstoff absorbieren. Laurent[2] stellte zuerst fest, daß Leinöl eine flüssige Säure enthalte, die von der Ölsäure verschieden sei. Denn sie verhalte sich bei der Destillation im Vakuum anders als diese und gehe nicht in Elaïdinsäure über bei Bedingungen, unter denen Ölsäure in die isomere Säure sich verwandelt. Ebenso unterscheiden Pelouze und Boudet[3] mit Bestimmtheit das Oleïn der trocknenden Öle, zu denen das Leinöl in erster Linie gehört, von dem Oleïn des Olivenöles.

Die wichtige, seit Jahrhunderten datierende praktische Anwendung in der Malerei und in den Gewerben,[4] welche auf der Eigenschaft des gekochten oder mit Metalloxyden vermischten Leinöls beruht, sich an der Luft in eine schnell trocknende, elastische, glänzende Materie zu verwandeln, erweckte auch Liebigs Interesse, der die beste Methode der Bereitung von Leinölfirniß zu ermitteln suchte.[5]

1) Ann. Chim. et phys. **13**, 351 (1820).

2) Das. **65**, 150, 298 (1837).

3) Das. **69**, 44 (1838).

4) Die Firnisbereitung soll von dem holländischen Maler van Dyck, nach andern aber schon im 12. Jahrhundert von dem Mönch Theophilus erfunden worden sein. (Lewkowitsch, Chem. Technol der Öle usw. II, 566.)

5) Ann. Chem. Pharm. **33**, 110 (1840).

Kurz erwähnt seien die Mitteilungen von Bromeis[1] und von Lefort,[2] von denen der erste Salpetersäure auf Leinölsäure, der letztere Chlor auf Leinöl wirken ließ.

Die erste genauere Untersuchung der Leinölsäure rührt von F. Sacc[3] her. Er verseifte Leinöl mit Bleioxyd und trennte die entstandenen Bleisalze mit Hilfe von Äther. In dem ätherunlöslichen Bleisalz fand er eine feste, kristallisierte Säure vom Schmelzpunkte 60° („Margarinsäure"), während das ätherlösliche Bleisalz nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff flüssige Leinölsäure lieferte. Das Ergebnis der Analysen dieser flüssigen Säure drückte Sacc durch eine nach jetzigen Begriffen allerdings unmögliche Formel aus, welche in die moderne Formelsprache übersetzt $C_{23} H_{39} O_3$ lautet.

Schüler,[4] welcher aus dem mit Natronlauge verseiften Leinöl die Kalksalze herstellte und diese durch Äther trennte, hielt die feste Säure des Leinöls für Palmitinsäure und gab der flüssigen die Formel $C_{16} H_{28} O_2$.

Diese Formel wurde von dem holländischen Chemiker G. J. Mulder[5] angenommen, der sich viel mit der Untersuchung des Leinöls, mit seiner Oxydation und mit der Firnisbereitung beschäftigt hat, ebenso von O. Süssenguth[6] und von Oudemanns.[7] Mulder zeigte, daß die aus Leinöl zu gewinnende feste Säure, die „Margarinsäure" von Sacc, ein Gemenge von Palmitinsäure und Myristinsäure ist, und sprach die richtige Vermutung aus, daß in der flüssigen „Leinölsäure" etwa 10% Ölsäure enthalten wären; während Süssenguth der erste war, welcher ein kristallisiertes Bromderivat dieser Leinölsäure darstellte.

Nach einem langen Stillstand wurde im Jahre 1886 von

1) Ann. Chem. Pharm. **35**, 110 (1840).
2) Compt. rend. **35**, 734 (1852).
3) Ann. Chem. Pharm. **51**, 213 (1844).
4) Das. **101**, 252 (1857).
5) „De Scheikunde der droogende olieën en hare toepassing" nach Jahresbericht 1865, 323.
6) Zeitschr. Chem. 1865, 563.
7) Gmelin, Handb. d. organ. Chem. Bd. IV, 1228 (1866).

Karl Peters[1] ein weiterer Fortschritt in der Erkenntnis der Zusammensetzung des flüssigen Teils der Leinölsäuren gemacht: es gelang ihm, Stearinsäure daraus zu erhalten, indem er die nach Schüler dargestellte sogen. Leinölsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor im zugeschmolzenen Rohr erhitzte und das jodhaltige Reaktionsprodukt in alkoholischer Lösung mit Natrium behandelte. Wieviel Stearinsäure K. Peters auf diese Weise gewann, gibt er allerdings nicht an, und man muß im Zweifel sein, ob er nicht nur die in seiner Leinölsäure noch vorhandene Ölsäure in Stearinsäure übergeführt hat. Auch aus einem ähnlichen Versuche Reformatzkys[2] läßt sich nur soviel folgern, daß die Reduktion auf diesem Wege sehr schwierig vonstatten geht, denn dreimal mußte mit rauchender Jodwasserstoffsäure je 10 Stunden lang im geschlossenen Rohr erhitzt und dann die jodhaltige Säure mehrere Tage mit Zink und Salzsäure behandelt werden, um Stearinsäure zu erhalten. Jedenfalls aber wurde Peters durch diese Bildung von Stearinsäure veranlaßt, der flüssigen Leinölsäure die Formel $C_{18} H_{32} O_2$ zu erteilen, an Stelle der früheren, von Schüler ihr zugeschriebenen Formel $C_{16} H_{28} O_2$.

Um diese Zeit beginnen die Versuche, durch das Studium der Oxydationsprodukte Klarheit in die Chemie des Leinöls zu bringen.

Saytzeff[3] hatte 1886 gezeigt, daß Ölsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine Dioxystearinsäure liefert, d. h. aus der ungesättigten Ölsäure entsteht bei dieser Art der Oxydation durch zweifache Anlagerung von Hydroxyl an die doppelte Bindung eine gesättigte Säure. Elaïdinsäure gibt unter den nämlichen Bedingungen eine isomere Dioxystearinsäure. Diese übrigens schon früher von Kekulé[4] an der Fumarsäure und Maleïnsäure studierte Reaktion wurde dann nach Saytzeffs Veröffent-

1) Monatsh. f. Chem. **7**, 552 (1886).

2) Journ. f. pr. Chemie II, **41**, 537 (1890), siehe auch Dieff und Reformatzky, Ber. **20**, 1211 (1887).

3) Journ. f. pr. Chem. II **33**, 300 (1886). cf. II **39**, 346 (1889).

4) Ber. **13**, 2150 (1880) und **14**, 713 (1881).

lichung fast gleichzeitig von K. Hazura und A. Friedreich[1] sowie von Dieff und Reformatzky[2] auf die flüssige Leinölsäure angewandt. Die letzteren Forscher erhielten hierbei eine Tetraoxystearinsäure. Hazura und Friedreich isolierten ebenfalls eine Tetraoxystearinsäure, die sich identisch mit der von Hazura schon früher aus Hanfölsäure durch Oxydation gewonnenen Sativinsäure erwies, und sodann eine bei 203 ° schmelzende Hexaoxystearinsäure, von den Autoren „Linusinsäure" genannt. In den Jahren 1886 bis 1888 folgt nun seitens Hazuras und seiner Mitarbeiter über trocknende Ölsäuren eine längere Reihe von Abhandlungen,[3] welche zwar zu dem spröden Forschungsgegenstand der Chemie des Leinöls eine Menge neues Material beigebracht haben, ohne indessen dieses Gebiet völlig zu klären. Auch muß das Zutrauen an die unbedingte Zuverlässigkeit der Ergebnisse Hazuras dadurch leiden, daß seine ursprünglichen Angaben von ihm nachträglich vielfach abgeändert und berichtigt worden sind, und daß einzelne dieser Angaben in vollem Widerspruch zu einander stehen. So ist nach ihm die Formel der Hanfölsäure zuerst[4] $C_{16}H_{28}O_2$, dann[5] entsprechend der von Peters für die Leinölsäure aufgestellten Formel $C_{18}H_{32}O_2$; schließlich aber kommt Hazura zu der Ansicht, daß alle trocknenden Ölsäuren keine einheitlichen Substanzen sind.[6]

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält Hazura zuerst[7] eine „Linusinsäure" von dem Schmelzpunkt 188 °, der die Formel $C_{18}H_{36}O_4$ erteilt wird; sie erweist sich dann[8] als Gemenge einer Säure vom Schmelzpunkt 162 °,

1) Monatsh. f. Chem. **8**, 156 (1887). cf. Hazura, daselbst **7**, 637 (1886).

2) Ber **20**, 1211 (1887).

3) Bauer und Hazura, Monatsh. f. Chem. **7**, 216 (1886); Hazura, Monatsh. f. Chem. **7**, 637 (1886); **8**, 147 (1887); Hazura und Friedreich, das. **8**, 156 (1887); Hazura, das. **8**, 260 (1887); **9**, 180 (1888); Hazura und Grüssner, das. **9**, 198 (1888); Bauer und Hazura, das. **9**, 459 (1888); Hazura, das. **9**, 469 (1888).

4) Monatsh. f. Chem. **7**, 218 (1886).

5) Das. **7**, 638 (1886).

6) Das. **8**, 265 (1887).

7) Das. **7**, 638 (1886).

8) Das. **8**, 159 (1887).

der Sativinsäure, mit einer Hexaoxystearinsäure vom Schmelzpunkt 203 °, welche nunmehr die „Linusinsäure“ par excellence darstellt. Auch die Sativinsäure muß sich eine Änderung ihrer Formel [1] sowie eine nachmalige Erhöhung ihres Schmelzpunktes von 162 ° auf 173 ° [2] gefallen lassen. Schließlich soll aber nach einer späteren Mitteilung [3] weder die Sativinsäure noch die Linusinsäure das Hauptprodukt der Oxydation sein, sondern eine „Isolinusinsäure“ vom Schmelzpunkt 173 ° bis 175 ° (also vom gleichen Schmelzpunkt wie die Sativinsäure), welcher Hazura die Formel einer isomeren Hexaoxystearinsäure erteilt.

Schwankend sind auch die Angaben über die Bromierungsprodukte, welche Hazura aus Leinölsäuren erhielt. Sein Dibromhanfölsäuretetrabromid, „welches im Molekül 4 Atome Brom addiert und 2 Atome Brom substituiert enthält“, [4] wird später [5] zu einem reinen Bromadditionsprodukt, dem Linolensäurehexabromid. Von diesem Hexabromid erhält Hazura nach einer Mitteilung 85 g aus 50 g Leinölsäure, [6] nach einer späteren aber nur 20 g aus 50 g Leinölsäure. [7]

Faßt man aus dieser verwirrenden Vielgestaltigkeit der Angaben das zusammen, was Hazura zuletzt als das Endergebnis seiner Untersuchungen über das Leinöl betrachtet, so enthält nach ihm das Gemenge flüssiger Fettsäuren des Leinöls

ca. 65 % Isolinolensäure und
15 % Linolensäure,

während der Rest aus Linolsäure und etwas Ölsäure besteht. Wesentlich anders ist das Resultat der aus dem Saytzeffschen Laboratorium stammenden Untersuchung von A. Reformatzky. [8] Er fand als Hauptprodukt der Oxydation

1) Anfänglich drückt Hazura ihre Zusammensetzung durch $C_{32}H_{62}O_{11}$ aus (Monatsh. f. Chem. **7**, 226), dann durch $C_{18}H_{36}O_7$ (das. **7**, 638).
2) Monatsh. f. Chem. **9**, 202 (1888).
3) Das. **9**, 180 (1888).
4) Das. **8**, 149 (1887).
5) Das. **8**, 162, 262 (1887).
6) Das. **8**, 162 (1887).
7) Das. **9**, 191 (1888).
8) Journ. f. pr. Chem. II, **41**, 529 (1890).

mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung eine Tetraoxystearinsäure (nur einmal eine verhältnismäßig unbedeutende Menge Hexaoxystearinsäure) und betrachtet infolgedessen die Leinölsäure als eine Verbindung $C_{18}H_{32}O_2$. Das Hexabromprodukt $C_{18}H_{30}O_2Br_6$, welches neben öligem Tetrabromid $C_{18}H_{32}O_2Br_4$ aus Leinölsäure erhalten wird, entsteht nach ihm durch teilweise Substitution.

Eine ganz andere Formel, nämlich $C_{20}H_{36}O_2$, stellen Norton und Richardson[1] für die Leinölsäure auf.

Nach Hazura haben sich noch verschiedene Chemiker, namentlich Analytiker, bis in die neueste Zeit hinein mit dem Leinöl beschäftigt, ohne indessen wesentlich neue Untersuchungsmethoden zur Anwendung zu bringen. Genannt seien die Arbeiten von Hehner und Mitchell,[2] Farnsteiner,[3] dessen Trennung der Ölsäure von den anderen ungesättigten Säuren bemerkenswert ist, Wijs,[4] S. Fokin,[5] Fahrion,[6] Lewkowitsch.[7] Sie werden als gebräuchlichste Methoden der Untersuchung die Bestimmung der Jodzahl, die Bromierung, die Oxydation mit Kaliumpermanganat an.

Den meisten Chemikern gelten Hazuras Untersuchungen als maßgebend und fast alle akzeptieren die von ihm angenommene Zusammensetzung wenigstens in qualitativer Hinsicht, nur Ballantyne Hannay[8] glaubt nicht an die Existenz von Linolensäuren.

So zahlreich die vorstehend aufgeführten Arbeiten auch sind, so schienen mir doch unsere Kenntnisse über die ungesättigten Säuren des Leinöls der Erweiterung fähig und bedürftig zu sein. Namentlich von zwei neueren Untersuchungsmethoden versprach ich mir hierbei einigen Erfolg:

1. Von der Anwendung der Destillation im hohen Vakuum zur Erzielung reiner Produkte.

1) Ber **20**, 2735 (1887).
2) Chem. Centr. 1899 I, 381.
3) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel 1899, 1; 1903, 161.
4) Chem. Centr. 1899 I, 646.
5) Chem. Centr. 1902 II, 601.
6) Zeitschr. f. angew. Chem. **16**, 1193 (1903).
7) Chem. Centr. 1904 I, 758.
8) Chem. Centr. 1904 I, 1249.

2. Von der Anwendung der Reduktionsmethode von Sabatier und Senderens auf die ungesättigten Leinölsäuren.

Die Anwendung dieser beiden Methoden, von denen die letztere zu einer quantitativen ausgebildet wurde, sind der nachfolgenden Untersuchung, die im Universitätslaboratorium für angewandte Chemie unter Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. E. Erdmann ausgeführt ist, förderlich gewesen.

Der erste Teil meiner Untersuchung behandelt Darstellung und Eigenschaften der ungesättigten Leinölsäuren und einiger ihrer Derivate, während der zweite die quantitative Überführung dieser Leinölsäuren in Stearinsäure zum Gegenstande hat.

Erster Teil.

Darstellung der flüssigen Leinölsäuren.

Als Untersuchungsmaterial diente ein unter meiner Kontrolle bei der Firma Simpson, Williams & Co. in Sleaford, England, teils aus russischer, teils aus indischer (Kalkutta-) Leinsaat, gepreßtes Leinöl.

Konstanten des russischen Öles (I):

Jodzahl[1]	197,0
Spezifisches Gewicht bei 15°	0,934
Viskositätsgrad bei 20° (nach Engler) .	6,75

Durch flüssige Luft zum Erstarren gebracht wurde das Leinöl bei — 30° wieder ganz flüssig.

Konstanten des indischen Öles (II): —

Jodzahl	183,0
Spezifisches Gewicht bei 15°	0,932

Das Öl Nr. I diente zur Ausführung der ersten Hälfte dieser Arbeit, das Öl Nr. II bildete das Material für die zweite Hälfte.

Die Verseifung wurde in folgender Weise ausgeführt:

333 g kristallisiertes Ätzkali wurden in 1000 ccm Alkohol von 95 % heiß gelöst. In diese Lösung wurde unter fortwährendem Schütteln 1 kg Leinöl allmählich eingetragen. Das Öl ging unter starker Wärmeentwicklung in Lösung. Die Verseifung erfolgt fast augenblicklich, wie die Löslichkeit einer entnommenen Probe auf Wasserzusatz anzeigt. Es wurde nun mit Salzsäure angesäuert, die zu oberst abgeschiedene Ölschicht abgehoben und wiederholt mit Wasser aus-

1) Wo nicht anders angegeben, wurden die Jodzahlen nach der Jodmonobromid-Methode von Jos. Hanus, (Zeitschr. f. Nahr.- und Genußm. 1901, 4, 913—920), bestimmt.

gekocht, bis die anorganischen Salze völlig entfernt waren. Zur möglichst vollständigen Abscheidung der festen Fettsäuren wurde das so gewonnene Öl einen Tag auf 0° abgekühlt, dann von den ausgeschiedenen Kristallen bei einer Temperatur von etwa 12° durch Flanell filtriert. Eine weitere Trennung der flüssigen Fettsäuren versuchte ich nunmehr zunächst durch Destillation im hohen Vakuum zu erzielen. Denn eine Reinigung durch Destillation ist einerseits wegen der Leicht-Oxydierbarkeit der ungesättigten Säuren nur unter völligem Luftabschluß möglich, andererseits destillieren auch diese Säuren nur dann ohne Zersetzung, wenn die Destillation bei einem Druck von weniger als 4 mm ausgeführt wird.[1]

Da diese Art der Vakuumdestillation im weiteren Fortgang der Untersuchung sehr häufig benutzt worden ist, so sei sie an dieser Stelle genauer beschrieben.

Der von mir benutzte Vakuumdestillationsapparat (siehe Skizze I) entspricht im großen Ganzen dem von E. Erdmann[2] beschriebenen, nur habe ich an demselben zwei wesentliche Verbesserungen angebracht. Einmal habe ich zwischen Wasserstrahlpumpe und McLeodschem Manometer ein Quecksilberventil *c*, wie es Krafft[3] anwendet, eingeschaltet. Sodann dient mir das mit Kokosnußkohle gefüllte Rohr *B* dazu, die letzten Spuren von Gasen durch Absorption[4] zu entfernen. Gummiverbindungen wurden vollständig vermieden und überall Glas direkt mit Glas verbunden. Es sind also am Apparat, wie aus der Skizze näher zu ersehen ist, folgende durch Glasröhren vereinigte Teile zu unterscheiden:

---

1) Das abweichende Resultat von Norton und Richardson, (Ber. **20**, 2735), welche angeblich bei 89 mm Druck Leinölsäure destilliert haben, kann ich ebenso wenig wie Hazura (Monatsh. **9**, 206) und Reformatzky (Journ. f. pr. Chem. II **41**, 529) bestätigen.

2) Ber. **36**, 3456 (1903); Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 620 (1904).

3) Ber. **37**, 95 (1904).

4) Dewar, Ann. de chim. et de phys. [8] **3**, 5. (Ein solches Absorptionsrohr habe ich schon lange vor der Veröffentlichung von Wohl, Ber. **38**, 4149, regelmäßig zur Destillation im hohen Vakuum verwandt. cfr. E. Erdmann, Ber. **39**, 192.)

1. Destillierkolben K, der mit einem seitlichen Einfüllrohr S, eventuell auch mit angeschmolzenem Fraktionieraufsatz F (nach Lebel und Henniger) versehen ist. Das kurze Thermometer T wurde an einem Platindraht aufgehängt und dieser oben eingeschmolzen.

2. Vorlage V, bei deren Herausnahme die Verbindungsröhren an den punktierten Stellen p_1 und p_2 durchschnitten wurden. Das Kapillarrohr k dient zur Entleerung der Vorlage, das Ansatzrohr d zum Hineinblasen beim Zusammenschmelzen.

3. Gefäß A von etwa 150 ccm Inhalt, durch flüssige Luft kühlbar. Es steht durch Hahn h_1 mit einem Kohlensäureentwickler in Verbindung.

4. Gefäß B, ein 8 cm langer, 2,5 cm weiter Zylinder, der mit Holzkohle in kleinen Stücken gefüllt ist und ebenso wie A durch flüssige Luft gekühlt werden kann. Die Holzkohle wurde durch starkes Ausglühen von Kokosnußschale in einem bedeckten Porzellantiegel gewonnen.

5. Ein Manometer nach McLeod, welches mit Quecksilberventil c versehen ist; letzteres steht in Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe und ist durch Hahn h^2 abzuschließen.

Die Destillation wird folgendermaßen ausgeführt: Die zu destillierende Substanz wird nebst ein paar Stückchen Bimsstein durch das Seitenrohr S in den Kolben K hineingebracht. S wird dann zugeschmolzen, die Vorlage V bei offenem Röhrchen d zuerst an Stelle p_2 dann an p_1 eingefügt, zuletzt auch d mit der Stichflamme einer kleinen Gebläselampe verschlossen.

Nun wird Hahn h_1 geschlossen, h_2 geöffnet und der ganze Apparat mittels der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Nachdem h_2 dann geschlossen ist, wird h_1 vorsichtig geöffnet und dem in einem Kippschen Apparat entwickelten, durch konz. Schwefelsäure getrockneten Kohlendioxyd Eintritt gestattet. Dieselbe Operation des Auspumpens und Füllens mit Kohlendioxyd wird ein bis zweimal wiederholt; schließlich wird mit der Wasserstrahlpumpe so weit als möglich evakuiert und bei

geschlossenen Hähnen Gefäß *A* allmählich mit flüssiger Luft gekühlt. Der Druck beträgt jetzt ca. $^1/_2$ mm.

Nunmehr wird die Kohle in *B* ebenfalls mit flüssiger Luft abgekühlt. Die letzten Reste der Gase werden durch die Kohle absorbiert und der Druck beträgt nach 2 bis 3 Minuten weniger als $^1/_{1000}$ mm.

Nach beendeter Destillation werden die Gefäße mit flüssiger Luft entfernt und durch h_1 wird Kohlendioxyd eingelassen. Dann wird das an der Vorlage *V* befindliche Kapillarrohr geöffnet und das Destillat mittels Kohlendioxyd herausgedrückt.

Destillation der Leinölsäuren.

250 g flüssiger Fettsäuren wurden nach dem beschriebenen Verfahren destilliert.

Der Druck war unablesbar an einem Manometer von Mc Leod, welches noch $^1/_{2000}$ mm Druck abzulesen gestattete; die Steighöhe der Dämpfe [1] betrug ca. 130 mm. Das Thermometer stieg schnell bis auf 188°; diese Temperatur blieb konstant während der ganzen Destillation, welche ohne jede Zersetzung bis auf einen geringen Rückstand zu Ende geführt wurde.

Dabei wurden drei ungefähr gleiche Fraktionen fast farblosen Öles aufgefangen; jede einzelne wurde nach Unterbrechung der Destillation aus dem geöffneten Kapillarrohr *k* herausgelassen. Diese Destillate schieden nach einem Tage noch Kristalle von festen Fettsäuren ab; hiervon abfiltriert gaben die Öle folgende Jodzahlen:

Substanz	angewandte Menge	angewandte Jodlösung	unverbrauchte Jodlösung	Jodzahl gefunden
Undestillierte Fettsäure	0,1372	25 cc = 49,6 cc $\frac{N}{10}$ Natriumthiosulfatlösung	27,7 cc	201,1
Fraktion 2	0,1348		27,8 cc	203,8
Fraktion 3	0,1430		26,15 cc	206,6

Eine Trennung der ungesättigten Fettsäuren des Leinöls durch fraktionierte Destillation ist also, wie die konstante

1) Cfr. Krafft, Ber. **32**, 1623.

Siedetemperatur und auch die innerhalb der Fehlergrenzen gleichen Jodzahlen der verschiedenen Fraktionen beweisen, nicht zu bewerkstelligen.

Es mußte daher versucht werden, die Linolensäure Hazuras auf andere Weise zu isolieren. Hierzu war die Möglichkeit gegeben durch Entbromung des festen Linolensäurehexabromids in der schon von Hazura[1] angegebenen Weise. Die Darstellung des Hexabromids bot Gelegenheit, dieses wichtigste, bisher erhaltene Derivat der Linolensäure etwas näher zu studieren.

Herstellung der Hexabromlinolensäure.

Die Darstellung des Hexabromids habe ich in größerem Maßstabe durchgeführt und im ganzen etwa 1 Kilo dieses Körpers hergestellt. Nach verschiedenen Versuchen hat sich folgendes Verfahren der Isolierung des reinen Bromides am besten bewährt.

Je 50 g rohe Leinölfettsäuren wurden in Glaskolben von $^1/_2$ Liter Inhalt in 75 cc Eisessig gelöst und in einer Kältemischung abgekühlt. Darauf wurde Brom in kleinen Portionen zugegeben, bis sich ein Überschuß durch Rotfärben der Masse zeigte, unter der Vorsicht, daß die Temperatur nie über 10° stieg. Die Masse wird von ausgeschiedenen Kristallen breiförmig; die Absorption betrug im Durchschnitt 22 cc Brom.

Der Inhalt jedes Kolbens wurde nach halbtägigem Stehen mit 100 cc kaltem Äther durchgeschüttelt und dann in Flanellsäckchen von 35 cm Länge und 9 cm Breite gegeben, welche nacheinander den Inhalt von drei Kolben aufnehmen können. Nach Abtropfen des Öles wurden die Säckchen leicht gepreßt und dann der Länge nach aufgeschnitten. Der Inhalt wurde auf Tonteller gestrichen, auf denen die Masse so lange verblieb, bis sie ihre Klebrigkeit verloren hatte (3—4 Tage). Die Ausbeute an Rohprodukt betrug im ganzen 1765 g aus 2150 g Fettsäure.

1) Monatsh. f. Chem. 8, 267. Cfr. auch Hehner und Mitchell Chem. Centr. 1899 I, 381.

Davon wurden nun je 400 g mit 300 cc auf 0 ° abgekühltem Äther angerieben und mit der doppelten Menge Äther in einen Kolben gespült. Dieser wurde kräftig umgeschüttelt, und der Inhalt auf einem Nutschfilter so weit wie möglich abgesaugt.

Da die Hexabromsäure noch gelb gefärbt war, wurde das Produkt noch zweimal in derselben Weise mit Äther behandelt.[1] Das nun schneeweiße Produkt wurde auf Ton getrocknet und sehr fein pulverisiert. Eine Probe ergab den Schmelzpunkt 178,5 °.

Die Ausbeute aus 2150 g Fettsäure betrug 895 g reines Hexabromid = 41,6 % der angewandten Leinölsäuren. Diese Menge entspricht 15,27 % Linolensäure, welche in dem rohen Gemisch der Leinölsäuren als Mindestgehalt angenommen werden muß.

Ich bezeichne diese im Leinöl enthaltene Linolensäure, welche das feste Hexabromid vom Schmelzpunkt 179 ° liefert, als *α*-Linolensäure.

Für die Analysen wurde die Hexabrom-*α*-linolensäure zweimal aus Essigäther umkristallisiert. Sie scheidet sich in schönen, weißen, seidenartigen Schuppen aus, welche nach dem Trocknen ein fein kristallinisches, bei 179°—180 ° schmelzendes Pulver darstellen.

Durch die Destillation der rohen Leinölsäuren im hohen Vakuum wird die Ausbeute an Hexabromid um ein Geringes vermehrt, denn es wurden aus 10 g destillierter Leinölsäuren (Fraktion 3, siehe oben) 4,4 g Hexabromid vom Schmelzpunkt 178 ° erhalten.

Jedenfalls geht aus diesem Versuch hervor, daß die *α*-Linolensäure sich bei der Destillation im hohen Vakuum nicht verändert.

Analyse[2] der Hexabrom-*α*-Linolensäure:

I 0,2038 g Substanz ergaben 0,2137 g CO_2 und 0,0733 g H_2O.

II 0,1950 g Substanz gaben 0,2880 g AgBr.

1) Zur Reinigung eignet sich, wie später gefunden wurde, auch sehr gut warmer Essigäther (55—60°, nicht kochend!).

2) Bei allen Verbrennungen der Säuren und Ester wurde gepulvertes chromsaures Blei mit in das Schiffchen gegeben.

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ (M = 752,30)
%	%
C 28,60	28,50
H 4,02	4,07
Br 62,86	63,29

Von Salzen der Hexabrom-α-Linolensäure habe ich das Kalium- und das Baryumsalz hergestellt. Ersteres ist bereits von Farnsteiner[1] erhalten, aber nicht analysiert worden.

Hexabrom-α-linolensaures Kalium.

Nach den Angaben von Farnsteiner hergestellt, scheidet es sich aus heißem Benzol-Alkohol beim Abkühlen als kristallinisches, weißes Pulver aus. Es wurde mit Alkohol gewaschen und bei 105 ° getrocknet.

Analyse: 0,6114 g Substanz gaben 0,0649 g K_2SO_4.

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{29}Br_6O_2K$ (M = 790,15)
%	%
K 4,77	4,92

Hexabrom-α-linolensaures Baryum.

5 g Hexabromsäure wurden bei Zimmertemperatur im Schüttelapparat eine Stunde lang mit überschüssiger Barytlösung geschüttelt. Darauf wurde schnell abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und bei 105 ° getrocknet.

Analyse:

I 0,3127 g Ba-salz gaben 0,0438 g $BaSO_4$.
II 0,2007 g Ba-salz gaben 0,2715 g AgBr.

Gefunden	Berechnet für $(C_{18}H_{29}Br_6O_2)_2Ba$ (M = 1639)
%	%
Ba 8,24	8,52
Br 57,57	58,10

Äthyl- und Methylester der Hexabrom-α-Linolensäure.

Die Ester der Hexabrom-α-Linolensäure lassen sich in beliebigen Mengen auf folgende Weise bereiten:

1) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr- und Genußmittel 1899, **1**, 20.

1 Gewichtsteil Hexabromsäure und $3^1/_2$ Gewichtsteile Thionylchlorid werden in eine Glaskugel, an deren Hals ein Kühler unter einem Winkel von 45 ° angeschmolzen ist, gebracht und im Wasserbade 1 Stunde lang auf 40 ° erwärmt. Es ist dann eine klare Lösung entstanden, aus welcher nunmehr die Hauptmenge des überschüssigen Thionylchlorids abdestilliert wird, indem man den angeschmolzenen Kühler abwärts neigt.

Die Glaskugel wird nun abgeschnitten, ihr Inhalt mit Hilfe von heißem Petroläther auf ein Filter gebracht und mit Petroläther ausgewaschen.

Zur Herstellung der verschiedenen Ester wird das Chlorid fein pulverisiert, mit dem betreffenden Alkohol verrieben und 2 Stunden lang damit gekocht. Der Ester bildet sich, ohne in Lösung zu gehen. Nach Auswaschen mit Alkohol und Umkristallisieren aus Essigäther ist die Substanz analysenrein. Die Ausbeuten sind fast quantitativ. Der Schmelzpunkt des Äthylesters liegt bei 151,5—152,5 °, der des Methylesters bei 157—158 °.

Im übrigen kommen die Eigenschaften dieser Ester der Säure sehr nahe, nur in Äther sind sie etwas leichter löslich als diese.

Analyse des Äthylesters:

I. 0,1958 g Substanz gaben 0,2205 g CO_2 und 0,0761 g H_2O.

II 0,2010 g Sustanz gaben 0,2266 g CO_2 und 0,0781 g H_2O.

III 0,2387 g Substanz gaben 0,3390 g AgBr.

	Gefunden %		Berechnet für $C_{20}H_{34}Br_6O_2$ (M = 780,12) %
	I	II	
C	30,72	30,74	30,53
H	4,32	4,31	4,33
Br	60,44	—	61,03

Derselbe Äthylester läßt sich auch auf andere Weise bereiten, indem zunächst die rohen Leinölsäuren esterifiziert, durch Destillation im Vakuum gereinigt und dann bromiert werden.

Die Veresterung der Leinölsäuren erfolgt am besten mit Alkohol und Schwefelsäure. Zwar habe ich die Äthylester unter Benutzung einer Angabe von Bull[1] auch aus dem unverseiften Leinöl durch Behandlung mit Natriumäthylat in größerer Menge dargestellt, aber dieses Verfahren ist weniger bequem, da hierzu absoluter Alkohol und zur Isolierung der Ester eine große Quantität Petroläther erforderlich ist.

Die Anwendung von Salzsäure[2] zum Verestern der Leinölsäuren ist nach meinen Beobachtungen nicht empfehlenswert, da die Ester in diesem Falle einen — wenn auch nur geringen — Chlorgehalt aufweisen.

Empfehlenswert ist folgendes Verfahren:

$7^1/_2$ Vol. konz. Schwefelsäure werden in 100 Vol. Alkohol von 95 % eingetragen, 25 Vol. Fettsäuren hinzugefügt. Am Rückflußkühler wird 3 Stunden erhitzt. Dann wird in überschüssige Natriumbikarbonatlösung eingetragen, die Ölschicht der ausgeschiedenen Ester abgehoben und in Äther gelöst. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Zuletzt wird der Rückstand im hohen Vakuum destilliert. Die Siedetemperatur betrug bei 70 mm Steighöhe und unablesbarem Druck 134 °.

Die Bromierung mit 50 g destillierten Leinölfettsäureestern fand in genau derselben Weise statt wie bei Darstellung der freien Hexabrom-α-linolensäure (siehe Seite 14). Das Hexabromid ihres Esters scheidet sich in ganz gleicher Weise ab und wurde zweimal aus Essigäther umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des so hergestellten Hexabrom-α-linolensäureäthylesters lag ebenfalls bei 151,5—152,5 °.

Analyse:

I 0,2022 g Substanz gaben 0,2282 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.

II 0,2018 g Substanz gaben 0,2279 g CO_2 und 0,0791 g H_2O.

III 0,2005 g Substanz gaben 0,2863 g AgBr.

1) Chemikerzeit. **1900**, 814, 845.

2) Cfr. Benedikt, Analyse der Fette (1903) 288.

	Gefunden %		Berechnet für $C_{20}H_{34}Br_6O_2$ (M = 780,12) %
	I	II	
C	30,78	30,81	30,53
H	4,35	4,31	4,33
Br	60,77	—	61,03

Damit ist erwiesen, daß d e r s e l b e Äthylester der Hexabrom-α-linolensäure durch Bromieren von α-Linolensäureäthylester wie durch Veresterung von Hexabrom-α-linolensäure entsteht.

Reduktion der Hexabrom-α-linolensäure.

H a z u r a[1] sowohl wie H e h n e r und M i t c h e l l[2] führten die Reduktion von Hexabrom-α-linolensäure zu Linolensäure durch 50 Stunden lang fortgesetztes Kochen mit Zink und alkoholischer Salzsäure aus.

Ich habe gefunden, daß einfaches Kochen der Hexabrom-α-linolensäure mit Alkohol und g e r a s p e l t e m Zink viel schneller zum Ziele führt. Trotz der Schwerlöslichkeit des Hexabromides ist nämlich die Entbromung nach diesem Verfahren schon in einer Stunde (statt 50 Stunden) beendet.

50 g sehr fein gepulverte Hexabromsäure, 100 g g e r a s p e l t e s Zink und 600 cc 95 %iger Alkohol wurden im Wasserbade am Rückflußkühler gekocht bis zur vollständigen Auflösung. Die klare Lösung wurde dann vom Zink abgegossen und das letztere mit Alkohol ausgewaschen. Nach Abdestillieren der Hälfte des Alkohols wurde in Wasser gegossen; das ausgeschiedene Produkt ist ein Gemisch von Zinksalz und Äthylester der entbromten Säure. Es wurde zur Zersetzung des Zinksalzes mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, dann mit Äther extrahiert und nach Abdestillieren des Äthers mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die Kaliseife wurde mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die freie Säure mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelbes Öl, welches zur Reinigung im hohen Vakuum destilliert wurde.

1) Monatsh. f. Chem. 8, 267.
2) Chem. Centr. 1899 I, 381.

Die so gewonnene Substanz stellt ein fast farbloses Öl dar von schwachem, nicht unangenehmem Geruch (nicht nach Fischtran riechend[1]); vom Siedepunkt 157—158° bei 0,001—0,002 mm Druck und 75 mm Steighöhe.

Analyse:

0,1767 g Substanz gaben 0,5004 g CO_2 und 0,1772 g H_2O.

Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{30}O_2$ (M = 276,1)
	%	%
C	77.23	77,70
H	11.22	10,79

Jodzahlbestimmung:

0,1102 g Substanz

25 cc Jodlösung = 34,95 cc $\frac{N}{10}$ Thiosulfatlösung

Zurücktitriert 13,25 cc

Jodzahl gefunden 248,1

Theoretische Jodzahl 273,8.

Reduktion des Hexabrom-α-linolensäureäthylesters.

Bei einem zweiten Versuche wurde der Äthylester der Hexabrom-α-linolensäure (Schmelzpunkt 151,5—152,5°) in gleicher Weise, aber unter Benutzung von absolutem Alkohol entbromt. Es war hier die Bildung von Zinksalz und damit die Entwicklung von Wasserstoff, der sich an die ungesättigte Säure hätte anlagern können, völlig ausgeschlossen.

Das gewonnene Produkt destillierte im hohen Vakuum (0,001 mm, Steighöhe 75 mm) bei 132—133° als ganz farbloses Öl. Es wurde verseift und die freie Säure wieder im hohen Vakuum destilliert; sie zeigte jetzt dieselbe Zusammensetzung und die nämlichen Konstanten wie die im vorigen Versuch erhaltene Substanz; nämlich den Siedepunkt 157—158° bei 0,001 mm Druck und 75 mm Steighöhe und die Jodzahl 249,4. Auch die so gewonnene Linolensäure wurde analysiet:

0,2230 g Substanz gaben 0,6353 g CO_2 und 0,2224 g H_2O.

Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{30}O_2$
	%	%
C	77,70	77,70
H	11,11	10,79

1) Cfr. Hazura, Monatsh. f. Chem. 8, 267.

Jodzahlbestimmung:

0,1008 g Substanz

25 cc Jodlösung = 34,95 cc $\frac{N}{10}$ Thiosulfatlösung

Zurücktitriert 15,00 cc

Jodzahl gefunden 249,4.

Eigenschaften des Linolensäureäthylesters.

Der durch Zink aus Hexabrom-α-linolensäure erhaltene Linolensäureäthylester (Siedepunkt 132—133 ° bei 0,001 mm) wurde ebenfalls analysiert:

0,1934 g Substanz gaben 0,5536 g CO_2 und 0,1902 g H_2O.

Gefunden %	Berechnet für $C_{20}H_{34}O_2$ (M = 304,0) %
C 78,06	78,43
H 10,93	11,11

Ferner wurden von diesem Linolensäureäthylester verschiedene Konstanten bestimmt, nämlich:

1. Das Molekulargewicht

a) durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge

Substanz g	Verseift mit	Zurücktitriert cc	Molekulargewicht
0,4516	9 cc Kalilauge = 38,35 cc $\frac{N}{10}$ HCl	23,55	305,2
0,5178		21,50	307,3

b) durch Gefrierpunktserniedrigung

Lösungsmittel: Benzol 35,07 g.

Gewicht der Pipette mit Substanz	Substanz in Lösung	Beobachteter Schmelzpunkt	Δt	Molekulargewicht gefunden
17,4878	—	4,753°	—	—
16,9880	0,4998	4,490°	0,263°	276,4
16,5741	0,9137	4,278°	0,475°	279,8
16,1566	1,3312	4,063°	0,690°	280,6

2. Dichte:

Pyknometer 6,0297 g

„ + Ester bei 20° 12,0453 g

„ + Wasser bei 20° 12,7638 g

Hieraus ergibt sich $d_4^{20} = 0{,}8919$ auf leeren Raum bezogen.[1]

3. Bestimmung der Brechungsindices:

Versuch		Nonius	Na-Licht	Rote Linie Hα des Wasserstoffspektrums	Grüne Linie Hβ des Wasserstoffspektrums
1	Minimum-Ablenkungswinkel angegeben. Eingestellt bei 20°	I	14° 48′ 35″	14° 42′ 50″	15° 2′ 40″
		II	14° 48′ 35″	14° 42′ 50″	15° 2′ 50″
2		I	14° 48′ 25″	14° 42′ 45″	15° 3′ 0″
		II	14° 48′ 25″	14° 42′ 45″	15° 2′ 50″
Mittel			14° 48′ 30″	14° 42′ 47″	15° 2′ 50″
Hieraus folgt			$n_D^{20} = \mathbf{1{,}46753}$	$n_\alpha^{20} = \mathbf{1{,}46458}$	$n_\beta^{20} = \mathbf{1{,}47489}$
			$\log \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	$\log \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	
			$= 1{,}49332$	$= 1{,}49096$	

Nun ergibt sich nach den Cauchyschen Formeln

$$B = \frac{n_\beta - n_\alpha}{\frac{1}{\lambda_\beta^2} - \frac{1}{\lambda_\alpha^2}}$$

und

$$A = n_\alpha - \frac{B}{\lambda_\alpha^2},$$

wenn B den Koëffizienten der Dispersion und A den Brechungsindex für den Strahl mit unendlicher Wellenlänge bezeichnen,

$$\log B = \bar{9}{,}7327259$$

$$A = 1{,}45203 \text{ und } \log \frac{A^2-1}{A^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \bar{1}{,}48071.$$

Ich habe in diesen Berechnungen[2]

$\lambda_\alpha = 0{,}000656304$

$\lambda_\beta = 0{,}000486249$ angenommen.

---

1) d wurde nach der Formel $d_4^{20} = \frac{m}{w}(Q-\lambda)+\lambda$ berechnet. Q = Dichte des Wassers bei 20°. Sämtliche Wägungen für Dichtebestimmungen wurden bei 20° ausgeführt.

2) Ames, Phil. Mag. [5] **30**, 48.

	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_A$
Gefunden M = 304,0	94,67	94,15	91,96
Berechnet für $C_{20}H_{34}O_2$[1] (mit 3 Doppelbindungen)	94,67	94,22	91,90

Ausgeführt wurden die Bestimmungen der Brechungsindices gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Rudolf Schmidt im hiesigen physikalischen Institut mittels eines Spektrometers, welches mir in liebenswürdiger Weise von Herrn Prof. Dorn zur Verfügung gestellt wurde. Der Prismenwinkel betrug 30° 18′ 21″.

Dieselbe Substanz mit gleichem Siedepunkt wurde auch durch Veresterung der freien, aus Hexabromid reduzierten Linolensäure gewonnen. Diese Veresterung erfolgt nach der bereits für die Leinölsäuren (Seite 18) gegebenen Vorschrift mit Alkohol und Schwefelsäure (nicht mit Salzsäure).

Die Jodzahl dieses Esters wurde zu 219,8 bestimmt, während die theoretische Jodzahl 248,7 beträgt. Diese Zahl wurde also ebenso wie bei der freien Säure (cf. Seite 20) sehr erheblich niedriger gefunden, als die Theorie es erfordert.

Verhalten der durch Reduktion gewonnenen Linolensäure und ihres Esters bei der Bromierung.

Die aus Hexabromid gewonnene „Linolensäure“ liefert ebenso wie ihr Äthylester, wenn man sie von neuem bromiert, verhältnismäßig wenig festes Hexabromid.

1) Als Atomrefraktionen habe ich folgende Werte zugrunde gelegt:

	Auf H_α bezogen	Auf D bezogen	Auf die Linie von unendlicher Wellenlänge bezogen
C′	2,48	2,501	2,43
H	1,04	1,051	1,02
O′	1,58	1,521	1,56
O^2	2,34	2,281	2,29
Doppelbindung	1,78	1,707	1,59

nach Conrad, Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 225 und Brühl, Ann. d. Chem. **235**, 35.

Diese Tatsache, welche bereits Hehner und Mitchell[1] beobachtet haben, wird durch folgende vier Versuche völlig festgestellt. Dabei erfolgte die Einwirkung bei Versuch 1—3 im Dunkeln, bei Versuch 4 am Lichte.

Versuch I.

3,025 g Linolensäure wurden in 4,5 cc Eisessig gelöst, auf 0° abgekühlt und dann eine Lösung von Brom in Eisessig (100 cc = 6 cc Brom) bis zur Rotfärbung eingetropft. Nach 24 stündigem Stehen in der Kälte wurden die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und getrocknet. Erhalten wurden 1,9 g Hexabromsäure (Schmelzpunkt 178,5 °) entsprechend 23 % α-Linolensäure.

Aus dem Filtrat wurde ein dickflüssiges Bromprodukt gewonnen, dessen Bromgehalt bestimmt wurde:

0,2004 g Öl gaben 0,2584 g AgBr.

Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{30}Br_4O_2$ (M = 593,59)	für $C_{18}H_{30}Br_6O_2$
%	%	%
Br 54,88	53,48	63,29

Versuch II.

2,68 g Linolensäure wurden in 10 ccm Äther gelöst und mit überschüssigem Brom in Eisessiglösung behandelt.

1,7 g Hexabromsäure wurden erhalten, entsprechend 23,3 % α-Linolensäure. Das Filtrat wurde mit Zink reduziert. Das erhaltene Öl, 1,46 g, wurde in Äther gelöst und von neuem bromiert. Als das Filtrat nochmals mit Zink behandelt und das gewonnene Öl bromiert wurde, entstand überhaupt kein festes Bromid mehr.

Versuch III.

Mit 0,2719 g Linolensäure wurde eine quantitative Bestimmung der doppelten Bindungen nach Parker Mc. Ilhiney[2] ausgeführt.

1) Chem. Centr. 1899 I, 381.

2) Journ. Am. Soc. **21**, 1087 (1899). Cfr. H. Meyer, Anleit. zur quantit. Best. d. org. Atomgruppen 1904, Seite 194.

Absorbiert wurden 0,3748 g Brom; das sind nur 79,9 % der theoretisch für 6 Bromatome erforderten Menge. Bromwasserstoff entstand hierbei nur in Spuren.

Versuch IV.

Auf 2,32 g Linolensäureäthylester ließ ich in Schwefelkohlenstofflösung überschüssiges Brom zwei Tage lang bei Winterkälte im Lichte einwirken.

Dabei wurde indessen eine schwache Entwicklung von Bromwasserstoffsäure beobachtet. Nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb ein Rückstand von 5,5 g.

Die Theorie erfordert:

für 6 Bromatome . . . . 5,953 g,
für 4 Bromatome . . . . 4,740 g.

Aus diesem Rückstand wurden durch Behandlung mit kaltem Äther 1,25 g fester Hexabrom-α-linolensäureester vom Schmelzpunkt 151° gewonnen, während das ölige Bromprodukt 58,3 % Brom enthielt.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß die durch Reduktion aus Hexabromid erhaltene Linolensäure weniger Brom addiert, als 6 Bromatomen entspricht. Gleichwohl ist, wie in der Folge nachgewiesen werden wird, ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_{18}H_{30}O_2$ wiederzugeben. Man muß daher annehmen, daß sie eine Mischung von zwei isomeren Linolensäuren darstellt, von denen die α-Linolensäure unter Addition von 6 Bromatomen das Hexabromid vom Schmelzpunkt 179° liefert, während die β-Linolensäure nur 4 Bromatome glatt addiert und ein flüssiges Tetrabromid von der Zusammensetzung $C_{18}H_{30}Br_4O_2$ bildet.

Isolierung der Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ und $C_nH_{2n-6}O_2$ aus dem Leinöl.

Für das weitere Studium der ungesättigten Säuren des Leinöls habe ich mich bestrebt, von einem Untersuchungsmaterial auszugehen, welches nicht nur von den festen Fettsäuren, sondern auch von Ölsäure möglichst befreit war. Zu

diesem Zwecke benutzte ich die von Farnsteiner[1] angegebene Methode, welche darauf beruht, daß ölsaures Baryum sich in kaltem, wasserhaltigem Benzol-Alkohol sehr schwer, die Baryumsalze der ungesättigten Säuren der Reihen $C_n H_{2n-4} O_2$ und $C_n H_{2n-6} O_2$ aber leicht lösen.

Die Baryumsalze wurden in folgender Weise hergestellt:

Je 250 g Fettsäuren wurden im gleichen Volumen Alkohol gelöst und ein geringer Überschuß von Ammoniaklösung zugesetzt. Diese Lösung wurde auf 3 Liter verdünnt und mit überschüssigem Chlorbaryum ausgefällt. Das Baryumsalz wurde durch Baumwolltuch koliert und dann durch eine Schraubenpresse fest abgepreßt.

Der Preßkuchen wurde in kleine Stücke zerbrochen und in einem großen Glaskolben mit dem $3^1/_2$ fachen Gewicht einer Mischung aus 95 Volumteilen Benzol und 5 Volumen 95 prozentigem Alkohol bei 40 ° digeriert, bis die Stücke zerfallen waren.

Der Inhalt von 8 Kolben (entsprechend 2 Kilo Leinölfettsäuren) wurde in einer großen Flasche vereinigt und 8 Tage lang bei 15 ° stehen gelassen. Ölsaures Baryum, welches sich in der erwärmten Flüssigkeit mit gelöst haben konnte, kristallisiert dann wieder aus. Es konnten nun von der ca. 10 Liter betragenden Flüssigkeitsmenge 6 Liter vollkommen klar abgezogen werden; durch Filtrieren wurde noch 1 Liter gewonnen, ohne den Rückstand auszuwaschen.

Aus dieser Lösung kann man in doppelter Weise die Baryumsalze isolieren, entweder durch Abdestillieren des Benzolalkohols im Wasserstoffstrom aus einem Ölbade, oder durch Fällen mit Alkohol von 95 %.

Im letzteren Falle gebraucht man auf je 1 Liter Lösung $1^1/_2$ Liter Alkohol; der Niederschlag setzt sich schnell ab, wird dekantiert, abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet.

Die so gewonnenen Baryumsalze lösen sich in wenig Äther ohne den geringsten Rückstand klar auf.

Die Ausbeute betrug 1200 g aus 2 kg Leinölfettsäuren.

1) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußm. 1899, 1 und 1903, 161.

Äthylester der gereinigten, ungesättigten Leinölsäuren.

Die nach vorstehendem Verfahren erhaltenen Baryumsalze der ungesättigten Leinölsäuren lassen sich direkt durch Kochen mit Schwefelsäure und Äthylalkohol in Äthylester überführen:

100 g des Baryumsalzes wurden mit einer Mischung aus 1 l Alkohol und 50 ccm konz. Schwefelsäure 8 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Der in Alkohol schwerlösliche Ester scheidet sich allmählich als Öl ab. Darauf wurde der Alkohol zum größten Teil abdestilliert, und der Ester isoliert in gleicher Weise wie oben (Seite 18) beschrieben ist. Durch Destillation im hohen Vakuum (Sdp. 133 °, Steighöhe 75 mm) wurde der Ester als vollkommen farblose Flüssigkeit erhalten, deren spezifisches Gewicht und Refraktion bestimmt wurde.

Spezifisches Gewicht:

Pyknometer		6,0297 g
„	+ Ester bei 20 °	12,0014 g
„	+ Wasser bei 20 °	12,7638 g

Hieraus ergibt sich $d_4^{20} = 0{,}8854$ auf leeren Raum bezogen.[1]

Bestimmung der Brechungsindices.

Versuch	Minimum-Ablenkungswinkel angegeben. Eingestellt bei 20°	Nonius	Na-Licht	Rote Linie H_α des Wasserstoffspektrums.	Grüne Linie H_β des Wasserstoffspektrums
1		I	14° 37′ 0″	14° 31′ 40″	14° 50′ 50″
		II	14° 37′ 0″	14° 31′ 40″	14° 50′ 55″
2		I	14° 36′ 40″	14° 31′ 55″	14° 50′ 50″
		II	14° 36′ 50″	14° 31′ 45″	14° 50′ 40″
Mittel			14° 36′ 52″	14° 31′ 45″	14° 50′ 49″
Hieraus folgt			$n_D^{20} = \mathbf{1{,}46155}$	$n_\alpha^{20} = \mathbf{1{,}45890}$	$n_\beta^{20} = \mathbf{1{,}46872}$
			$\log \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \bar{1}{,}49169$	$\log \frac{n^2-1}{n^2+1} \cdot \frac{1}{d} = \bar{1}{,}48954$	

1) Reformatzky, Journ. für pr. Chem. II **41**, 534 (1890), fand $d_4^{20} = 0{,}8865$.

Somit nach den Cauchyschen Formeln (siehe Seite 22):

$\log B = \bar{9},71158$

$A = 1,44695$ und $\log \frac{A^2-1}{A^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \bar{1},47967$

	$\mathfrak{M}_D$	$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_A$
Gefunden M = 304	94,31	93,85	91,74
Berechnet für $C_{20}H_{34}O_2$ (mit 3 Doppelbindungen)	94,67	94,22	91,90
Gefunden M = 306	94,93	94,46	92,34
Berechnet für $C_{20}H_{36}O_2$ (mit 2 Doppelbindungen)	95,07	94,52	92,35

Zweiter Teil.

Reduktion der ungesättigten Leinölsäuren zu Stearinsäure.

K. Peters[1] und auch Reformatzky[2] geben an, daß sie Stearinsäure aus Leinölsäuren durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor und nachfolgende Behandlung mit Zink und Salzsäure erhalten hätten. Es ist aber schon in der Einleitung betont worden, daß hierbei Angaben über die Quantität der erhaltenen Stearinsäure vollständig fehlen. Da auch weder die aus Hexabromlinolensäure durch Entbromung entstehende Linolensäure, noch eine durch Oxydation der Leinölsäuren gebildete Hexaoxysäure bisher in Stearinsäure übergeführt wurde, so fehlt noch jeder Beweis dafür, daß sich Linolensäure tatsächlich zu Stearinsäure reduzieren läßt. Es wäre nach dem bisherigen Stand unserer Kenntnisse ebensowohl möglich, daß sich die Linolensäure von einem Kohlenwasserstoff mit nicht normaler Kette ableitete, als sie auch eine zyklische ungesättigte Säure sein könnte, wie Power und Cornall[3] dies neuerdings von der Chaulmugrasäure $C_{18}H_{32}O_2$ nachgewiesen haben. Ich muß bezweifeln, ob überhaupt nach dem von Peters und von Reformatzky genannten Verfahren Linolensäure zu Stearinsäure reduziert werden kann. Mir ist dies bei mehrfachen unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuchen mit Jodwasserstoffsäure nicht gelungen. Wurden 5 ccm Linolensäure (aus Hexabromsäure) mit dem gleichen Volumen rauchender Jodwasserstoff-

1) Monatsh. f. Chem. **7**, 552 (1886).
2) Journ. f. pr. Chemie II, **41**, 529 (1890).
3) Journ. Chem. Soc. 1904, 843.

säure und $2^1/_2$ g rotem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr 8—10 Stunden lang auf 200—210° erhitzt, so konnte aus dem Reaktionsprodukt mit Zink und Salzsäure nicht die geringste Spur Stearinsäure erhalten werden.

Auch mit den gereinigten Leinölsäuren hatte ich keinen besseren Erfolg, da hierbei stets, vielleicht infolge von Wasseranlagerung, Substanzen mit höherem Sauerstoffgehalt entstanden, als die Leinölsäuren selbst aufweisen. Ich gab diese hoffnungslosen Versuche auf und wandte mich zu einer anderen Reduktionsmethode, deren Anwendung nicht nur auf eine sehr bequeme, sondern auch auf quantitative Art die Überführung der ungesättigten Leinölsäuren in Stearinsäure ermöglicht.

Es ist dies eine Modifikation des von Sabatier und Senderens[1] angegebenen Verfahrens, nach welchem organische Substanzen in Dampf- oder Gasform zusammen mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel geleitet werden.

Dieses Verfahren läßt sich, wie ich fand, auch auf sehr schwerflüchtige Substanzen anwenden, wenn man letztere auf Bimssteinstücke, welche mit metallischem Nickel präpariert sind, allmählich auftropfen läßt und gleichzeitig Wasserstoff überleitet.

Die quantitative Bestimmung habe ich dadurch ermöglicht, daß von einer genau gemessenen Quantität reinen Wasserstoffgases ausgegangen und der überschüssige Wasserstoff durch Überführung in Wasser bestimmt wurde.

Der von mir benutzte Apparat ist in der Skizze 2 dargestellt.

Die Glasflasche F von ca. 18 Liter Inhalt ist zur Aufnahme und zum Messen des Wasserstoffgases bestimmt. Sie ist mit einem 2 fach durchbohrten Kork s verschlossen, der die Röhren r^1 und r^2 hindurch läßt, und ferner mit einem Blechmantel M umgeben, welcher Wasser enthält. Dieses die Flasche F umgebende Wasser dient dazu, das Wasserstoffgas auf eine gleichmäßige Temperatur zu bringen. Die in M steckende Flasche F ruht mit dem Hals nach unten auf einem

1) Eine Zusammenstellung der Literatur befindet sich in Annal. de chim. et de phys. [8] IV, 319 (1905).

Dreifuß, der in das weite, aus Zinkblech hergestellte und mit Wasser gefüllte Gefäß G hineingestellt ist. Letzteres trägt in der Seitenwand den mit Gummistopfen verschlossenen Tubus t. Durch den Gummistopfen geht das Glasrohr r^4, welches unter Wasser mit dem kupfernen Gasableitungsrohr r^1 verbunden wird. r^1 ist so gebogen, daß sein oberes, ein Stückchen Kautschukschlauch tragendes Ende den höchsten Punkt im Innern der ein wenig schräg gestellten Glasflasche bildet. Es ist auf diese Art möglich, das Gas aus F bis auf die letzte Blase durch Wasser herauszudrücken, welches aus der Wasserdruckleitung r^3 zufließt.

Das Wasserstoffgas passiert das zylinderförmige Glasgefäß E, welches 4 Rohransätze α, β, γ, δ trägt. α ist eine eingeschmolzene Röhre, die sich nach innen mit rechtwinkliger Biegung fortsetzt bis etwa 6 cm vom Boden des Zylinders; außen wird α mit r^4 durch Kautschukschlauch verbunden.

Der Ansatz γ dient zur Füllung von F mit Wasserstoff, β ist die Austrittsöffnung, während der Ansatz δ durch einen längeren Kautschukschlauch mit dem Wassertrichter H verbunden wird.

W ist eine mit konz. Schwefelsäure beschickte Trockenflasche, welche auch dazu dient, die Stärke des durchgehenden Gasstromes zu kontrollieren. Zwischen W und E befindet sich ein 3-Wegstück aus Glasrohr mit den Hähnen h^1, h^2, h^3, Der Hahn h^1 dient zur Verbindung mit einem Stickstoff enthaltenden Gasbehälter, h^2 zur Verbindung mit einer den käuflichen elektrolytischen Wasserstoff enthaltenden eisernen Flasche.

S ist eine durch flüssige Luft kühlbare Glasschlange, welche zur Entfernung der letzten Spuren von Feuchtigkeit aus den Gasen dient.

In dem Apparat K, den ich als K a t a l y s a t o r bezeichnen will, erfolgt die Anlagerung des Wasserstoffs an die durch Trichter T langsam eintropfende, ungesättigte Verbindung. Zu diesem Zweck sind die beiden zu einem Stück zusammengeblasenen Röhren des Katalysators, das weite Rohr k^1 (von 25 mm Durchmesser), das engere k^2 (10 mm im Durchmesser) mit präpariertem Bimsstein beschickt. Diesen mit Nickel präparierten Bimsstein habe ich folgendermaßen dargestellt:

Reines Nickelkarbonat wird in einem Nickeltiegel durch starkes Glühen in Oxyd übergeführt, das Nickeloxyd mit wenig destilliertem (chlorfreiem!) Wasser zu einem Brei angerührt und ausgeglühter Bimsstein in erbsengroßen Stücken in diese Masse eingetragen. Nach gutem Durchrühren werden die einzelnen Bimssteinstücke mit der Pinzette herausgenommen und auf großen Uhrgläsern im Trockenschrank bei 95 ° getrocknet. Der Nickeloxyd-Bimsstein wird dann in die Röhren k^1 und k^2 gefüllt, so daß die Schicht in jedem Rohre 11 cm Länge hat. Die Reduktion des Oxyds zu metallischem Nickel findet im Apparate selbst statt. Die Erhitzung des Katalysators auf bestimmte Temperatur erfolgt durch ein Ölbad.

Das Glasgefäß B mit dem angeschmolzenen Chlorcalciumröhrchen b ist ebenfalls mit flüssiger Luft zu kühlen und dient dazu, aus dem Katalysator entweichende Dämpfe der organischen Substanz zu kondensieren.

Ein zweites kleines Chlorcalciumrohr a steht in Verbindung mit dem Kupferoxyd enthaltenden Verbrennungsrohr V. Hier findet die Verbrennung überschüssigen Wasserstoffs zu Wasserdampf statt, welcher in dem Rohre A durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert wird.

Das Chlorcalciumrohr e^1 ist an A angeschmolzen, U ist ein ebenfalls mit Chlorcalcium gefülltes Schutzrohr.

Mit dem in beschriebener Weise zusammengestellten Apparate wurde nun in folgender Weise gearbeitet:

1. Bestimmung des Inhalts der Meßflasche.

Die genaue Ausmessung der zur Aufnahme des Wasserstoffs bestimmten Flasche F ist für das Verfahren von ausschlaggebender Bedeutung. Sie kann in doppelter Weise erfolgen:

a) durch Auswägung der aus ihrer Umkleidung herausgenommenen Flasche mit destilliertem Wasser von bestimmter Temperatur, wozu dann noch der Inhalt der Rohrleitung $r^1 + \alpha$ zuzuzählen ist, während das Volumen der Masse des in der Flasche befindlichen Rohres r^1 und des Korkes s abgezogen werden muß, oder

b) durch Füllung der Flasche F inklusive Rohrleitung bis Ende α mit Wasserstoffgas, Verbrennung des letzteren zu Wasser und Berechnung des Volumens der Flasche aus dem Gewichte des Wassers.

Ich habe den letzteren Weg eingeschlagen, das Ergebnis aber gelegentlich auch durch die Auswägung kontrolliert und auf beide Arten für das Volumen fast identische Zahlen erhalten.

Zur Füllung diente käuflicher elektrolytischer Wasserstoff, welcher, um ihn sicher sauerstofffrei zu erhalten, vorher über glühendes Kupfer geleitet wurde. Dieser Wasserstoff, von dessen Reinheit ich mich durch eine Gasanalyse überzeugte, wird in einer Glasrohrleitung fortgeführt, welche durch Kautschukschlauch mit γ zu verbinden ist.

Vorher wird F und die Rohrleitung bis Ende α mit ausgekochtem Wasser vollständig gefüllt und durch q^1 abgeschlossen, während die Verbindung von r^2 und r^3 unter Wasser gelöst wird. Das durch den Trichter H regulierbare Wasserniveau in E stehe bei Marke n^1. Quetschhahn q^3 sei geschlossen, Hahn h^3 zunächst geöffnet und durch h^2 Verbindung mit der äusseren Luft hergestellt. Wenn die in E befindliche Luft vollständig durch Wasserstoff verdrängt ist, wird h^3 geschlossen, das Wasserniveau in E bis zur Marke n^2 gesenkt und q^1 geöffnet. q^3 muß jetzt geschlossen sein.

Es füllt sich nunmehr F mit Wasserstoff, indem das verdrängte Wasser aus r^2 ausfließt. Während der Füllung kühlt man F von außen durch kaltes Leitungswasser, dessen Abfluß aus dem Blechmantel durch einen Heber reguliert wird.

Wenn F gefüllt ist und daher Gasblasen aus r^2 austreten, wird der Wasserstoffzutritt verlangsamt, q^2, dann q^1 geschlossen, q^3 geöffnet, h^3 langsam geöffnet und durch das wieder steigende Wasserniveau α eben abgeschlossen. Die Wasserstoffzuleitung wird bei γ unterbrochen, das Rohr γ durch ein Stückchen Gummischlauch mit Glasstöpsel verschlossen; Zufluß und Abfluß des Kühlwassers in M wird abgestellt. Man läßt das Gas jetzt am besten über Nacht stehen und kann dann sicher sein, daß es die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hat. Man mißt nun diese

Temperatur mit einem in Zehntel-Grade geteilten Thermometer, notiert den Barometerstand und öffnet q^1. Da der Wasserstoff in F unter einem geringen Überdrucke steht, so entweichen Gasblasen durch α nach E, dessen Raum durch h^2 mit der Atmosphäre in Verbindung steht. Demnach steht jetzt das Gas in F unter Atmosphärendruck, vermehrt um die kleine Wassersäule mm^1 (dieselbe betrug gewöhnlich 4 mm = 0,3 mm Quecksilber).

Nach dem Ausgleich des Druckes wird q^1 wieder geschlossen. E wird mit Stickstoff ausgespült, welcher durch h^1 zugeleitet werden kann.

Um nun den gemessenen Wasserstoff quantitativ zu verbrennen, wird die Schlange S mit einem kleinen Chlorcalciumrohr, dieses mit dem zuvor gewogenen Chlorcalciumrohr a durch ein Glasrohr verbunden. Das Chlorcalciumrohr a hat den Zweck, Wasserdämpfe zu absorbieren, welche zuweilen, wenn flüssige Luft in das Gefäß X frisch eingefüllt wird, aus dem Verbrennungsrohr V zurücktreten.

Die Verbrennung findet nun wie bei einer Elementaranalyse statt, indem das Wasserstoffgas über das in V befindliche glühende Kupferoxyd (in Drahtform) geleitet und der entstandene Wasserdampf in dem gewogenen Rohr A aufgefangen wird. Bei der großen Menge des sich hier bildenden Wassers hat sich das mit flüssiger Luft gekühlte Absorptionsrohr A als praktisch bewährt, während Chlorcalcium als Absorptionsmittel schnell zerfließen würde.

Das Herausdrücken des Wasserstoffs aus F erfolgt nach Herstellung der Verbindung $r^2\ r^3$ durch den Druck einer ca. 2 Meter betragenden Wassersäule. Die letzten Gasblasen sind aus der Flasche eventuell durch leichtes Drehen des Rohres r^1 ohne Schwierigkeit zu entfernen. Man läßt schließlich das Wasser nach E übertreten, bis auch dieses Gefäß mit Wasser gefüllt ist. Dann wird q^1 geschlossen und der das ganze System der Apparate noch erfüllende Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt.

Der Gasstrom wurde so reguliert, daß in der Stunde 6 bis 7 Liter Wasserstoff zur Verbrennung gelangten. Letztere nahm also eine Zeit von je $2^1/_2$—3 Stunden in Anspruch.

Während dieser Zeit ist die verdampfende flüssige Luft in den Gefäßen X und Z durch Nachfüllen zu ersetzen. Nach Beendigung der Verbrennung wird A abgenommen und bei e verschlossen, während man U bis zur Wägung verbunden läßt; letztere kann nach 2 Stunden, wenn das Eis getaut ist, vorgenommen werden. a wird ebenfalls gewogen und ein etwaiges Mehrgewicht dem Wasser zugezählt.

Die nachstehend aufgeführten vier Versuche dienten mir zur Feststellung des Volumens der Flasche F und gleichzeitig zur Beurteilung der Fehlergrenzen des Verfahrens.

Versuch	Temperatur des Wasserstoffs	Barometer auf 0° reduziert + Wassersäule nn^1.	Gewichtszunahme von A+a. Wasser gefunden	Wasserstoff gefunden	Volumen gefunden
I	21,20°	754,9 mm	13,3081 g	1,4885 g	18487 cc
II	18,85°	754,8 „	13,4608 „	1,5057 „	18483 „
III	21,00°	753,9 „	13,3121 „	1,4890 „	18500 „
IV	20,15°	751,7 „	13,2936 „	1,4870 „	18449 „

Für die Berechnung ist das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff gleich 2 : 15,88 und das Gewicht eines Liters Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck zu 0,089 925 g angenommen.

Unter dieser Voraussetzung ist das Volumen der Flasche F im Mittel zu 18 480 ccm bestimmt worden. Die größte Abweichung bei den vier Versuchen beträgt 51 ccm, das ist 0,28 % der ganzen Wasserstoffmenge.

Die Brauchbarkeit des nunmehr in Angriff genommenen quantitativen Reduktionsverfahrens wurde zunächst an ungesättigten flüssigen Verbindungen von zweifelloser Reinheit geprüft.

Von der flüssigen Substanz wurden 5 bis 10 g in den Trichter T gegeben und mit diesem gewogen. Der Trichter wurde dann auf den Katalysator K aufgesetzt, nachdem zuvor der Nickel-Bimsstein reduziert war.

Die Reduktion wurde bewerkstelligt durch Erhitzen von K im Ölbade auf 275 bis 285° und Durchleiten von Wasserstoff, der durch Hahn h^2 direkt aus einer Wasserstoffbombe zugeführt wurde. Während dieser Operation war die Ver-

bindung von K und B gelöst und K am Ausgangsende mit einem kurzen Kapillarrohr verbunden. Das Überleiten von Wasserstoff muß so lange erfolgen, als sich in dem Kapillarrohr noch kondensiertes Wasser bemerkbar macht. Es ist ziemlich lange Zeit — ca. 8 Stunden — zur Reduktion erforderlich.

Ist der Nickelbimsstein in dieser Weise reduziert, so läßt man das Ölbad, ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen, auf 180 bis 170° abkühlen, setzt den gewogenen Trichter T auf, kühlt die Schlange S mit flüssiger Luft, schließt h_2 erhitzt das mit Kupferoxyd beschickte Verbrennungsrohr und verdrängt den im Apparatensystem noch vorhandenen Wasserstoff durch Stickstoff, den man durch h_1 20 bis 25 Minuten lang einströmen läßt.[1] Nunmehr wird K mit B und dadurch mit der anderen Hälfte des Apparatensystems verbunden, flüssige Luft in Y und Z gebracht, h_1 geschlossen und jetzt das gemessene Wasserstoffgas in F durch h^3 zugeleitet. Nach einigen Minuten wird h^4, der Hahn des Trichters T, soweit geöffnet, daß etwa 4 Tropfen in der Minute aus T auf den Nickel-Bimsstein fallen. Der Wasserstoffstrom wird dabei so reguliert, daß, wenn alles Öl eingetropft ist, noch $^1/_2$ Stunde lang Wasserstoffgas durch die Apparate streicht. Die Entfernung der letzten Reste Wasserstoff aus F und aus dem ganzen Apparatensystem erfolgt in der schon früher beschriebenen Weise.

Das Wasser ergibt sich auch hier aus der Gewichtszunahme von $A + a$; diejenige des Röhrchens a überstieg niemals 0,01 g. Durch Wägung des Tropftrichters nach der Analyse ergibt sich die Menge des angewandten Öles als Differenz.

Zur Gewinnung des Reaktionsproduktes, welches sich in den Nickel-Bimsstein eingezogen hat, läßt man den Katalysator nach Entfernung des Ölbades im Wasserstoffstrom (aus der Bombe) erkalten, schüttet den Inhalt in einen Soxhlet-Apparat und extrahiert ihn mit Äther. Der Nickel-Bimsstein ist dann für neue Versuche zu benutzen, wenn er nur kurz

1) Den Stickstoff, welcher vollständig sauerstofffrei sein muß, habe ich nach der Methode von Berthelot (Bull. soc. chim [2] **13**, 314) dargestellt und schließlich über glühendes Kupfer geleitet.

vorher 1 Stunde lang bei 250° im Katalysator mit Wasserstoff behandelt wird.

Ich habe beobachtet, daß mit bereits gebrauchtem Nickel-Bimsstein genauere Werte erhalten werden, während sie mit neu reduziertem Nickeloxyd etwas zu hoch ausfallen. Es liegt dies daran, daß Nickeloxyd unter den angegebenen Verhältnissen durch Wasserstoff bei 280° nicht ganz vollständig reduziert wird, so daß bei dem späteren Versuch noch etwas von dem gemessenen Wasserstoff zur Wasserbildung verbraucht wird; diese geringe Menge Wasser wird in *B* zurückgehalten. Das einmal bei Gegenwart organischer Dämpfe durch Wasserstoff reduzierte Nickel ist von diesem Übelstand frei. Bei der Reduktion nicht flüchtiger Substanzen, wie Ölsäure oder Leinölsäuren, soll die Gewichtszunahme von *B* nicht mehr als einige Zentigramm betragen.

Die folgenden Beleganalysen sind sämtlich mit mindestens einmal bereits benutztem Nickel ausgeführt worden. Vor jedem Hauptversuch wurde nämlich mit dem gleichen Nickel-Bimsstein ein qualitativer Versuch — ohne Messung des Wasserstoffs — angestellt.

1. Reduktion von Ölsäure zu Stearinsäure durch gasförmigen Wasserstoff.

Die Ölsäure war von E. Merck bezogen und von mir im hohen Vakuum destilliert worden. Eine Bestimmung der Jodzahl dieses Präparates ergab 87,5. Die theoretische Jodzahl ist = 90,0.

Es wurden zwei Reduktionsversuche ausgeführt. Das gewonnene, aus dem Nickel-Bimsstein mit Äther extrahierte Reduktionsprodukt hatte bei Versuch I den Schmelzpunkt 64,5° und die Jodzahl 4,1, bei Versuch II die Jodzahl 0,0 und den Schmelzpunkt 69°. Es war also im letzteren Falle reine Stearinsäure entstanden, während im ersteren eine geringe Menge Ölsäure der Reduktion entgangen war. Bei der quantitativen Berechnung wurde diese aus der Jodzahl sich ergebende kleine Menge unveränderter Ölsäure von der

angewandten Substanzmenge in Abzug gebracht. Das quantitative Resultat zeigt nachstehende Tabelle:

Angewandt 18480 cc Wasserstoff. Temperatur des Ölbades 190—195°. Jodzahl 87,5.

Versuch	Temperatur des Wasserstoffs	Barometer auf 0° reduziert + Wassersäule nn'	Gewichtszunahme von A + a. Wasser gefunden in gr	Wasserstoff gefunden in gr	Wasserstoff angewandt in gr	Wasserstoff absorbiert in gr	Jodzahl des Reaktionsproduktes	Substanz gewogen	Substanz angewandt nach Jodzahl korrigiert
I	18,25°	757,6 mm	13,2033	1,4768	1,5160	0,0392	4,1	5.6917	5,4250
II	20,15°	755,6 „	12,9870	1,4526	1,4973	0,0447	0,0	6.0000	6,0000

Die Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ (M = 280,1) kann nach der Theorie 0,7140 % Wassertsoff anlagern. Diese Zahl bezeichne ich als Wasserstoffzahl der Ölsäure. Nach meinen Versuchen lagerten an:

Versuch	Substanz g	H g	Wasserstoffzahl gefunden	% der Theorie
I	5,4250	0,0392	0,7226	101,2
II	6,0000	0,0447	0,7450	104,3

Zu beachten ist, daß die Genauigkeit der Bestimmung gerade bei der Ölsäure wegen ihres hohen Molekulargewichtes und der Addition von nur 2 Wasserstoffatomen besonders ungünstig ist. 6 g Ölsäure addieren 476 ccm Wasserstoff von 0° und 760 mm. Ein Fehler von 50 ccm Wasserstoff bedeutet demnach für das Versuchsergebnis einen Fehler von 10,5 %. Viel größer muß die Genauigkeit sein für Substanzen, welche mehrere Doppelbindungen oder ein niedrigeres Molekulargewicht haben.

2. Reduktion von Krotonsäureäthylester zu Buttersäureäthylester durch gasförmigen Wasserstoff.

Das Präparat war von Kahlbaum bezogen und hatte den Siedepunkt 136—137°. Da die Angaben der Literatur über den Siedepunkt dieses Esters etwas schwanken,[1] so

1) Krämer und Grodzki (Ber. **11**, 1359) geben den Siedepunkt zu 142—143°, Brühl (Ann. der Chem. **235**, 9 (1886) zu 138° an.

habe ich zur Kontrolle selbst feste Krotonsäure vom Schmelzpunkt 72° verestert. Würde diese Veresterung mit Alkohol und Chlorwasserstoff vorgenommen, so erhält man überhaupt keinen einheitlichen Körper, sondern eine chlorhaltige Mischung, bestehend aus Krotonsäureester und Chlorbuttersäureester, da sich bei der Operation Chlorwasserstoff in erheblicher Menge anlagert. Es wurde hier also dieselbe Erfahrung gemacht, wie schon bei der Veresterung der Linolensäure, wenn auch diese ungesättigte Säure schwerer Chlorwassertoff anlagert als die Krotonsäure. Als ich konz. Schwefelsäure an Stelle der Salzsäure anwandte (25 g Krotonsäure, 5 ccm Schwefelsäure, 100 ccm absoluter Alkohol wurden drei Stunden am Rückflußkühler gekocht) erhielt ich konstant destillierenden Krotonsäureäthylester von dem gleichen Siedepunkte wie das Kahlbaumsche Präparat.

Die Reduktion dieses Krotonsäureesters mit Wasserstoff wurde bei 165—170° ausgeführt. Da der Siedepunkt der Substanz niedriger liegt, so wurde die Form des Katalysators modifiziert, wie es Skizze 2 a darstellt.

Die Substanz tropft auf den erhitzten Nickel-Bimsstein in Rohr k^1, wird hier in Dampfform verwandelt und mit Wasserstoff gemischt über den in beiden Schenkeln des angeschmolzenen U-Rohrs befindlichen Nickel-Bimssteins geleitet, um dann in der abgekühlten Glaskugel *B* kondensiert zu werden. Die Abänderung des Katalysators besteht also nur in einer Verlängerung der Schicht von Nickel-Bimsstein.

Nach Beendigung des Reduktionsversuches mit Krotonsäureester befand sich fast die ganze Menge des Reaktionsproduktes in *B*, eine geringe Menge wird jedoch im Nickel-Bimsstein zurückgehalten, aus dem sich durch Extraktion ca. 0,2 g Öl gewinnen ließ. Dies Reaktionsprodukt hatte den ausgesprochenen Geruch des Buttersäureäthylesters, siedete bei 120° und addierte keine Spur von Brom. Die Reduktion zu Buttersäureäthylester war also quantitativ verlaufen, wie nachstehende Zahlen ebenfalls zeigen:

Angewandt 18480 cc Wasserstoff. Temperatur des Ölbades 165—170°.

Temperatur des Wasserstoffs	Barometer auf 0° reduziert + Wassersäule *nn*[1]	Gewichtszunahme *A* + a. Wasser gefunden in gr	Wasserstoff gefunden in gr	Wasserstoff angewandt in gr	Wasserstoff absorbiert in gr	Substanz angewandt
16,80°	749,95	12,7117	1,4219	1,5109	0,0890	5,0548

Der Krotonsäureäthylester $C_6H_{10}O_2$ (M = 113,2) hat die theoretische Wasserstoffzahl 1,7667. Der Versuch ergab:

Substanz g	H g	Wasserstoffzahl gefunden	% der Theorie
5,0548	0,0890	1,7607	99,7

3. Reduktion von Linolensäureäthylester zu Stearinsäureäthylester durch gasförmigen Wasserstoff.

Nachdem durch die Probeanalysen die Brauchbarkeit der Methode dargetan war, unterwarf ich den aus dem Hexabromid gewonnenen und durch Destillation im hohen Vakuum gereinigten Linolensäureäthylester der gleichen Reduktion mit Wasserstoff.[1]

Das gewonnene, mit Äther aus dem Nickel-Bimsstein extrahierte Produkt hatte beim ersten Versuch den Schmelzpunkt 32,8° (nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkoholäther 33,7°) und die Jodzahl 3,6, bei einem zweiten Versuch den Schmelzpunkt 33,5° und die Jodzahl 0,0. Stearinsäureäthylester schmilzt nach Heinz bei 33,7°. Nach Verseifung wurde aus dem Reaktionsprodukt Stearinsäure vom Schmelzpunkt 69° erhalten, welche einer Analyse unterworfen wurde: 0,1996 g Substanz gaben 0,5541 g CO_2 und 0,2230 g H_2O.

Gefunden %	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$ (M = 282,14) %
C 75,71	75,98
H 12,50	12,76

1) Enthält das Präparat nur Spuren von Chlor, wie es der Fall ist bei Anwendung von Chlorwasserstoff zur Veresterung, so wird die katalytische Wirkung des Nickels dadurch vollständig vernichtet.

Die Quantität des bei den beiden Versuchen angelagerten Wasserstoffs ergibt sich aus folgender Tabelle:

Angewandt 18480 cc Wasserstoff. Temperatur des Ölbades 170—180°. Jodzahl 219,8.

Versuch	Temperatur des Wasserstoffs	Barometer auf 0° reduziert + Wassersäule *nn*[1]	Gewichtszunahme von *A* + a. Wasser gefunden	Wasserstoff gefunden in gr	Wasserstoff angewandt in gr	Wasserstoff absorbiert in gr	Jodzahl des Reaktionsproduktes	Substanz gewogen	Substanz angewandt nach Jodzahl korrigiert
I	17,35°	760,8	12,7775	1,4292	1,5290	0,0998	3,6	5,2080	5,1227
II	16,60°	758,7	12,7220	1,4231	1,5302	0,1071	0,0	5,2475	5,2475

Die Wasserstoffzahl des Linolensäureäthylesters $C_{20}H_{34}O_2$ (M = 304) ist 1,9737. Gefunden wurde:

Versuch	Substanz	H g	Wasserstoffzahl gefunden	% der Theorie
I	5,1227	0,0998	1,9482	98,7
II	5,2475	0,1071	2,0408	103,4

Hieraus folgt, daß der geprüfte Ester tatsächlich 6 Atome Wasserstoff anlagert, und daß die Linolensäure eine normale Kette von 18 Kohlenstoffatomen enthält.

4. Reduktion der Äthylester der gereinigten ungesättigten Leinölsäureester durch gasförmigen Wasserstoff.

Es war nunmehr von Interesse, wieviel Wasserstoff die ungesättigten Säuren des Leinöls nach Entfernung der Ölsäure anlagern würden. Zu diesem Versuche dienten die nach Seite 27 hergestellten, im hohen Vakuum frisch destillierten Äthylester.

Das Ergebnis in qualitativer Hinsicht war, daß auch in diesem Falle glatt reiner Stearinsäureäthylester erhalten werden kann.

Die Jodzahl des Reaktionsproduktes betrug bei drei verschiedenen Versuchen:

I 3,6; II 0,0; III 29,4,[1]

der Schmelzpunkt in Versuch II 33,2°; III 27,5°.

1) Der Nickel-Bimsstein für Versuch III war nach einer anderen Methode dargestellt und etwas weniger wirksam.

In sehr geringer Menge (einige Zentigramm) entsteht bei der Reduktion eine flüchtige, nach Buttersäureester riechende Substanz, welche sich in Glaskugel B kondensiert und übrigens auch bei der Reduktion des Linolensäureäthylesters (S. 40) beobachtet wurde. Um diese Substanz sicher zu identifizieren, war ihre Quantität zu unbedeutend.

In quantitativer Hinsicht ergab sich für die Wasserstoffaddition folgendes:

Angewandt 18480 cc Wasserstoff. Temperatnr des Ölbades 190—195°. Jodzahl 178,1.

Versuch	Temperatur des Wasserstoffs	Barometer auf 0° reduziert + Wassersäule *nn*¹	Gewichtszunahme von *A* + a. Wasser gefunden in gr	Wasserstoff gefunden in gr	Wasserstoff angewandt in gr	Wasserstoff absorbiert in gr	Jodzahl des Reaktionsproduktes	Substanz gewogen	Substanz angewandt nach Jodzahl korrigiert
I	21,25°	751,5	12,5146	1,3999	1,4807	0,0808	3,6	5,6700	5,5555
II	21,40°	753,7	11,9581	1,3376	1,4840	0,1464	0,0	10,0407	10,0407
III	19,60°	754,3	12,8148	1,4335	1,4988	0,0653	29,4	5,4160	4,5219

Die Wasserstoffzahl des Linolensäureäthylesters ist 1,9737, des Linolsäureäthylesters aber nur 1,3072. Die gefundenen Wasserstoffzahlen liegen dazwischen. Unter der Annahme, daß die Ölsäure aus der Mischung völlig entfernt war, ergibt sich für die drei Versuche folgender Gehalt an Linolensäureäthylester:

Versuch	Substanz g	H g	Wasserstoffzahl gefunden	% Linolensäureester
I	5,5555	0,0808	1,4544	22,1
II	10,0407	0,1464	1,4578	22,6
III	4,5219	0,0653	1,4441	20,5

im Mittel 21,7%

Zusammenfassung.

Ich habe durch meine Untersuchung gezeigt, daß die feste Hexabrom-α-linolensäure, welche aus den rohen Leinölfettsäuren durch Behandlung mit Brom in einer Ausbeute von 41,6 % der angewandten Substanz gewonnen wird, eine wohlcharakterisierte Säure ist, deren Salze und Ester ich dargestellt und analysiert habe. Diese Hexabromlinolensäure $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ entsteht durch glatte Addition von Brom an eine im Leinöl enthaltene Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$, die ich als α-Linolensäure bezeichnen will.

Das flüssige Tetrabromid, welches gleichzeitig bei der Bromierung der rohen Leinölsäuren entsteht und von Reformatzky[1] untersucht worden ist, muß auf eine Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ zurückgeführt werden, welche mit der gewöhnlichen, z. B. im Mohnöl enthaltenen Linolsäure isomer ist, und die ich als β-Linolsäure bezeichne.

Die kristallisierte Hexabrom-α-linolensäure habe ich durch Kochen mit geraspeltem Zink und Alkohl entbromt und hierbei eine Säure $C_{18}H_{30}O_2$ erhalten, die analysiert und auch durch ihren Äthylester näher charakterisiert wurde.

Ich zeigte, daß diese Säure bei neuer Bromanlagerung nur teilweise festes Hexabromid liefert. Sie enthält also α-Linolensäure, besteht aber zum größten Teile aus einer isomeren β-Linolensäure, welche ein flüssiges Bromid gibt und nur 4 Bromatome leicht anzulagern scheint.

α-Linolensäure, wie sie im Leinöl, und α-Linolsäure, wie sie im Mohnöl enthalten ist, geben dieser Unterscheidung gemäß feste Bromprodukte, β-Linolensäure und β-Linolsäure hingegen flüssige.

Aus meiner Untersuchung ergibt sich ferner, daß die ungesättigten Säuren des Leinöls auch nach Entfernung der Ölsäure aus einer Mischung bestehen, deren direkte Trennung

---

1) Journ. f. pr. Chem. II **41**, 529 (1890); auch Hazura hat dieses flüssige Tetrabromid erhalten (Monatsh. f. Chem. 9, 180 [1888]), aber falsch gedeutet.

durch fraktionierte Destillation im hohen Vakuum zwar nicht möglich ist, welche sich indessen durch direkte Anlagerung von Wasserstoff so vollständig in Stearinsäure überführen läßt, daß nur Säuren mit 18 Kohlenstoffatomen in jener Mischung vorhanden sein können.

Das Verfahren der Wasserstoffanlagerung, welchem die Methode von Sabatier und Senderens zugrunde liegt, habe ich zu einem quantitativen ausgebildet in der Weise, daß die Menge des an eine gewogene, ungesättigte Verbindung sich anlagernden Wasserstoffs genau bestimmt werden kann.

Die Prozente von Wasserstoff, welche eine ungesättigte Verbindung aufnimmt, bezeichne ich als „Wasserstoffzahl“ in demselben Sinne, in welchem v. Hübl[1] den Ausdruck Jodzahl gebraucht. Die Wasserstoffzahl ist freilich viel umständlicher zu bestimmen als die Jodzahl, einen großen Vorzug erblicke ich aber in jener, nach dem neuen Verfahren bestimmten Konstanten deswegen, weil ihr eine wirklich glatt verlaufende und zu einem wohldefinierten Endprodukt führende chemische Reaktion zugrunde liegt, was bei Hübls Jodadditionsmethode keineswegs der Fall ist. Wie verschieden sich ungesättigte Säuren gegen Jod verhalten, wie wenig einfach der chemische Prozeß bei Hübls Methode, und wie schlecht definiert die Endprodukte dabei sind, haben besonders C. Liebermann und H. Sachse[2] betont.

Wenn daher die zur Fettanalyse so häufig benutzte Jodzahl bei Ölsäure und ihren Glyzeriden einen der Theorie nahekommenden Wert ergeben mag, so ist man doch keineswegs berechtigt, ohne weiteres auf ein gleiches zu schließen bei Säuren mit mehreren doppelten Bindungen, welche im reinen Zustande noch unbekannt sind, wie es bei der Linolensäure des Leinöls der Fall ist.

Zur Bestätigung der Brauchbarkeit der neuen Additionsmethode wurden die Wasserstoffzahlen der Ölsäure und

1) Ding. pol. Journ. **253**, 281 (1884).
2) Ber. **24**, 4117 (1891).

des Krotonsäureäthylesters bestimmt. Die gefundenen Zahlen kommen den theoretischen nahe.

Ebenso lieferte die durch Entbromung von Hexabrom-α-linolensäure erhaltene Mischung von β- und α-Linolensäure die der Formel $C_{18}H_{30}O_2$ entsprechende Wasserstoffzahl.

Hingegen wurde für die ungesättigten, von Ölsäure befreiten Leinölsäuren eine Wasserstoffzahl der Ester gefunden, welche zwischen Linolsäure- und Linolensäureester liegt, so daß sich daraus ein Gehalt von durchschnittlich 21,7 % Linolensäure ergibt.[1]

Eine Isolinolensäure, wie sie Hazura im Leinöle annimmt, habe ich nicht darin aufgefunden. Der Schluß, welchen Hazura aus den bei der Oxydation der Leinölsäuren mit Kaliumpermanganat gewonnenen Substanzen auf die Existenz einer Isolinolensäure im Leinöl zieht, wäre selbst dann nicht beweiskräftig, wenn seine Angaben über diese Oxydationsprodukte weniger schwankend, und wenn sie nicht von anderen Forschern bestritten worden wären. Da nämlich die zur Oxydation verwendeten Leinölsäuren selbst eine Mischung darstellen und bei der Oxydation jedes der Gemengteile wieder verschiedene Produkte (Oxysäuren, Laktone, Anhydride) erwartet werden können, so werden die Oxydationsprodukte ein kompliziertes Gemenge verschiedenartiger Substanzen darstellen, aus welchem es sehr schwer, wenn nicht unmöglich ist, die einzelnen Bestandteile in reinem Zustande zu isolieren.

Ein Gehalt der Leinölsäuren von 65 % an jener hypothetischen Isolinolensäure ist jedenfalls gänzlich ausgeschlossen. Vielmehr enthalten die ungesättigten Leinölsäuren nach meiner Bestimmung ihrer Wasserstoffzahl 78 % Linolsäure (im wesentlichen β-Linolsäure) und 22 % Linolensäure, welche im wesentlichen, wenn nicht vollständig α-Linolensäure ist. Denn aus der durch Behandlung mit Brom aus rohen Leinölsäuren zu gewinnenden Hexabrom-α-linolensäure be-

1) Aus der zu 178,1 bestimmten Jodzahl derselben Leinölsäureäthylester würde sich ein Gehalt von 16 % Linolensäure berechnen. Nach den obigen Erörterungen ist aber diese Zahl unzuverlässig und jedenfalls zu niedrig.

rechnet sich ein Gehalt von 15,3 % α-Linolensäure schon für diese rohen Leinölsäuren, welche noch feste Fettsäuren und Ölsäure enthalten. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß die feste Hexabrom-α-linolensäure jedenfalls nicht ganz vollständig ausfällt, sondern zu einem gewissen Teil in der öligen Mutterlauge gelöst bleiben wird.

Hiernach kann im Leinöl der Gehalt an einer Isolinolensäure (oder β-Linolensäure) jedenfalls nur ein sehr geringer sein.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Fred Bedford, am 17. Januar 1879 zu Sleaford in Lincolnshire (England) als Sohn des Arztes Charles Frederic Bedford. Von 1890 bis 1895 besuchte ich die Grammar School in Sleaford. Darauf wurde ich bei der London University immatrikuliert. Dort bestand ich 1899 „Intermediate Examination in Science“ mit Auszeichnung in der Chemie und 1901 gleichfalls das Examen als Bachelor of Science mit Auszeichnung in Chemie. Dann arbeitete ich praktisch in der Fabrik von Simpson, Williams & Co. bis 1. Oktober 1902. Ostern 1903 ließ ich mich in Halle immatrikulieren, wo ich seitdem ununterbrochen Chemie studierte. Seit Februar 1906 bin ich Assistent im hiesigen Laboratorium für angewandte Chemie.

Vorlesungen bezw. Praktika hörte ich bei folgenden Herren Dozenten: Dorn, Ebbinghaus, Erdmann, Vaihinger, Wiese, Zachariae.

Allen diesen meinen verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.